



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07097244 A**(43) Date of publication of application: **11 . 04 . 95**

(51) Int. Cl.

C04B 12/04**C04B 22/08****C04B 28/26****// C09D 1/02****C09J 1/02**(21) Application number: **05241471**(22) Date of filing: **28 . 09 . 93**(71) Applicant: **TOKIWA ELECTRIC CO LTD**(72) Inventor: **HAYASHI KENZO
HAYASHI KOZO
FUJIMOTO KYOICHI**(54) **WATER GLASS COMPOSITION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To facilitate the regulation of the hardening reactional rate and enable the preparation of a water glass composition into a one-pack type.

CONSTITUTION: This water glass composition is obtained by using zinc borate as a hardener for a water

glass composition consisting essentially of an alkali metallic silicate. Thereby, since the zinc borate has high reactivity, the reactional rate of the water glass can be regulated within a wide range by regulating the addition amount of zinc borate. The water glass composition can be prepared into a one-pack type by reducing the amount of zinc borate.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-97244

(43) 公開日 平成7年(1995)4月11日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 12/04				
		22/08		
		28/26		
// C 0 9 D 1/02	P C L			
C 0 9 J 1/02	J A C			

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-241471

(22) 出願日 平成5年(1993)9月28日

(71) 出願人 390034599

株式会社常盤電機

岐阜県各務原市金属団地65番地

(72) 発明者 林 健三

岐阜県各務原市金属団地65番地 株式会社
常盤電機内

(72) 発明者 林 宏三

岐阜県各務原市金属団地65番地 株式会社
常盤電機内

(72) 発明者 藤本 恭一

岐阜県各務原市金属団地65番地 株式会社
常盤電機内

(74) 代理人 弁理士 樋口 武尚

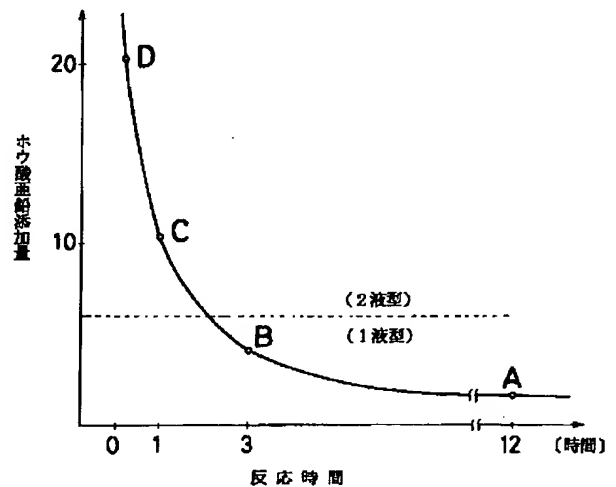
(54) 【発明の名称】 水ガラス組成物

(57) 【要約】

【目的】 硬化反応速度の調整を容易とし、また1液型への調整を可能とする。

【構成】 アルカリ金属珪酸塩を主成分とする水ガラス組成物において、その硬化剤としてホウ酸亜鉛を用いる。

【効果】 ホウ酸亜鉛は反応性が高いので、その添加量を調整することによって水ガラスの反応速度を広い範囲で調整することができる。また、添加量を少なくすることによって、水ガラスを1液型とすることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルカリ金属珪酸塩を主成分とする水ガラス組成物において、硬化剤としてホウ酸亜鉛を含むことを特徴とする水ガラス組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はアルカリ金属珪酸塩を主成分とする水ガラス組成物に関するものであり、特に、その硬化剤としてホウ酸亜鉛を用いた水ガラス組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 アルカリ金属珪酸塩の水溶液、すなわち水ガラスは、粘性のある溶液であり、硬化してガラス質のシリケートポリマーを形成する。このような水ガラスは、安価であり、セラミックス、金属等への接着性に優れ、また不燃性であることから、無機質塗料あるいは無機接着剤のバインダ（結合剤）として、また不燃性パネルやボードの製造の際のバインダとしてなど、幅広く利用されている。

【0003】 この水ガラスはそのままでも乾燥によって硬化する。しかし、その硬化に要する時間は比較的長く、またそのように硬化した水ガラスは、水不溶性、耐熱性がなお十分ではないこと、炭酸ガスと反応して炭酸ソーダなどのアルカリ金属炭酸塩を析出すること、などの問題点がある。そのため、水ガラス組成物には硬化剤を併用することが一般的である。そしてそのような硬化剤として、従来より種々の硬化剤が使用され、また開発もなされてきた。

【0004】 代表的な硬化剤は多価金属の酸化物であり、酸化亜鉛 ZnO 、酸化カルシウム CaO 、酸化マグネシウム MgO 、酸化鉛 PbO 、三酸化アルミニウム Al_2O_3 などである。また、珪酸カルシウム $CaSiO_3$ などの珪化物、珪弗化ナトリウム Na_2SiF_6 、珪弗化カリウム K_2SiF_6 のような珪弗化物もよく用いられている。更に、リン酸アルミニウム $Al(PO_3)_3$ 等のリン酸塩、またリン酸と金属酸化物との混合焼成物、あるいはその複塩、例えば $ZnO \cdot P_2O_5$ 、 $MO \cdot nAl_2O_3 \cdot mP_2O_5$ など知られている。

【0005】 これらの硬化剤は、ほとんどの場合固体の粉末である。したがって、硬化反応はその粒子表面での不均一反応として起こり、水ガラスのアルカリ金属イオンがその硬化剤と反応してそれに固定され、それによってアルカリ金属を失った珪酸はゲルとしてその粒子表面に析出し、次いでこれが次第に拡大して全体がゲル化するものと、一般に考えられている。

【0006】 他方、硬化剤としてホウ酸あるいはホウ酸塩の使用も一般に知られている。この場合、ホウ酸またはホウ酸塩は酸として機能し、リン酸等の他の酸の使用の場合と同様に、完全な 2 液型として使用直前に混合される。したがって、そのホウ酸塩は水溶液中で完全に解

離するように、ナトリウムあるいはカリウムの塩とされている。なお、ホウ酸またはその塩については、リン酸など他の酸の塩及び金属酸化物または水酸化物との混合焼成物として用いることも提案されている（例えば、特開昭 50-54621 号公報、参照）。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 このように、水ガラス、すなわちアルカリ金属珪酸塩の硬化剤としては種々のものが知られ、また用いられている。しかし、これらの硬化剤は、一般に硬化の反応速度が比較的遅いか、または逆に早すぎるという問題があった。そのため、添加量の加減だけでは反応速度を広い範囲で調整することができず、場合によっては、用途または使用の態様に応じた反応速度を得るために、それらの硬化剤の複数を適切に組合わせて用いることが必要であった。しかしそのように硬化剤の反応速度を用途または使用の態様が変わる度毎に調整することは、大変困難なことであった。また、これらの硬化剤では、水ガラス組成物を 1 液型とすることも困難であった。

【0008】 従来ではこのような問題点があったが、本発明者等は、難燃剤として一般に使用されているホウ酸亜鉛が水ガラスの硬化剤として有用であることを偶然にも発見した。そして更に、このホウ酸亜鉛が、その添加量を加減するだけで硬化の反応速度を広い範囲で容易に調整することができ、しかもその添加量によって 1 液型への調整も容易に行なうことができるものであって、そのような従来の問題点を有利に解決する硬化剤であることを見出した。

【0009】 よって本発明は、反応速度の調整と 1 液型への調整を容易に行うことができる硬化剤を使用した水ガラス組成物の提供をその課題とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明の水ガラス組成物は、アルカリ金属珪酸塩を主成分とするものであって、その硬化剤としてホウ酸亜鉛を含むものである。

【0011】 このホウ酸亜鉛は、古くから塗料やプラスチック成形品の難燃剤として利用されているもので、特に PVA などのビニル系高分子に、単独あるいは酸化アンチモンなどの他の難燃剤と混合して添加されている。またこのホウ酸亜鉛は、一般的には $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3 \cdot 5H_2O$ の組成で示される水和物であるが、加熱によって容易に無水和物となる。本発明においては、ホウ酸亜鉛はこれらの水和物及び無水和物のいずれの形態でも同等に使用することができる。また、使用するホウ酸亜鉛の粒子径は任意であるが、比較的小さい方が反応性及び分散性の点から好ましく、一般に平均粒子径 $1 \sim 100 \mu m$ のものが特に好ましい。したがってホウ酸亜鉛としては、難燃剤として市販されているものをそのまま好適に用いることができる。

【0012】 図 1 はホウ酸亜鉛の添加量と反応速度（反

応完了時間、ゲル化時間)との関係を示す試験結果である。この試験は、ホウ酸亜鉛を予め20重量部の水に加えて分散させ、この分散液を珪酸ソーダJIS3号(珪酸ナトリウムの固形分38.5%)100重量部に混合し、反応が完了するまでの時間を測定することによって行った(温度条件、 $25 \pm 2^\circ\text{C}$)。そしてこの操作を、ホウ酸亜鉛の添加量を変えて繰返した。なお、使用したホウ酸亜鉛は水沢化学(株)製のアルカネックスFRC-500で、その組成及び物理的特性は以下のとおりである。

【0013】ZnO	33~36
B ₂ O ₃	42~44
結晶水	15~17
水分	0.6以下
かさ比重	0.27±0.05
平均粒径	2~3 μm

図1に示されるように、ホウ酸亜鉛の添加量が多くなる程反応速度は急激に高くなり、これらの関係は、直線的ではなく、対数曲線のような曲線を描く。そして、その曲線上の点A、B、C、Dは反応状態の代表的な段階を示しており、この試験において、ホウ酸亜鉛の添加量をそれぞれ2、4、10、20重量部とした場合である。

【0014】ホウ酸亜鉛の添加量が2重量部(珪酸ナトリウム100重量部に対して5.2重量部)であるAの場合、僅かずつ粘度が増加し、反応が進行するのが認められたが、約12時間後にその反応は停止した。そして、外見上ゲル化は見られない粘稠な溶液が形成されたが、この溶液は安定であり、また水に可溶である。ホウ酸亜鉛の添加量が4重量部(珪酸ナトリウム100重量部に対して10.4重量部)であるBの場合は、粘度が緩やかに上昇して、約3時間後にゲル化した。しかしこのゲル化した溶液は、水に可溶なものである。ホウ酸亜鉛の添加量が10重量部(珪酸ナトリウム100重量部に対して26重量部)であるCの場合には、速やかに硬化反応が進行し、約1時間でゲル化した。このゲル化した溶液は、水に不溶性である。そしてホウ酸亜鉛の添加量が20重量部(珪酸ナトリウム100重量部に対して52重量部)であるDの場合は、約5分で硬化して、水に不溶な完全なゲルが形成された。

【0015】このように、ホウ酸亜鉛の添加量が少ない場合、形成される溶液は水に可溶性である。したがってこの場合の溶液は1液型のバインダ(結合剤)として利用することができる。これに対して、ホウ酸亜鉛の添加量が水ガラス100部に対して一般に約6重量部(珪酸塩100部に対して15重量部)以上になると、形成される溶液は水に不溶性となり、この場合は2液型として利用されることになる。またこの場合、急速な硬化も、比較的少ないホウ酸亜鉛の添加によって達成することができる。

【0016】そして本発明の水ガラス組成物において、主要成分としてのアルカリ金属珪酸塩は一般式M₂O・

nSiO₂で表され、MはナトリウムNa、カリウムK、またはリチウムLiであり、また、M₂OとSiO₂とのモル比であるnは一般に1.6~4.5である。

このようなアルカリ金属珪酸塩としては、安価で、またJIS規格品として容易に入手可能な珪酸ナトリウムの水ガラスを、特に好適に用いることができる。またこの珪酸ナトリウムの水ガラスに、珪酸リチウムの水ガラスを混合して用いることもより好ましい。それによって硬化後の耐水性をより高めることができる。また、本発明においては、この結合剤成分としてのアルカリ金属珪酸塩に加えて、同様の無機ポリマーを形成するリン酸塩、あるいはシリカゾルを併用することもできる。

【0017】硬化剤としてのホウ酸亜鉛は、望まれる硬化の状態または反応速度に応じて、一般に、水ガラス100重量部に対して0.4~30重量部(アルカリ金属珪酸塩100重量部に対して1~80重量部)の範囲で使用することができる。そしてそれによって、1液型に調整することも、またあるいは硬化時間を5分程度の超速度に調整することも可能である。また、ホウ酸亜鉛に加えて他の硬化剤を併用することもできる。しかしそのような場合は、硬化速度の遅い硬化剤が、硬化剤としてよりはむしろ充填剤あるいは耐食性などの改善剤として、用いられるべきである。

【0018】そして、ホウ酸亜鉛を含む本発明の水ガラス組成物は、バインダ(結合剤)として種々の用途に適用することができる。例えば、無機質充填剤及び他の補助剤等を添加して、無機接着剤として構成することができる。そしてそのような接着剤は、不燃の接着剤として、珪酸カルシウム板などの無機質成形体、鋼板などの金属体、また石材、木材、ガラス材等の接着に広く利用することができる。また、適当な顔料、骨材等と混合して、一般塗料、建築物の吹付け仕上げ用塗材、ジンクリッチペイント、あるいは耐火被覆等の無機質塗料として構成することができる。更に、不燃性パネルやボードなど、種々の無機質骨材からなる建材等の成形品の製造に際して、そのバインダとして使用することができる。更にまた、特殊な用途として、地盤強化のための注入材としての適用も挙げることができる(なお、それらの技術的詳細は、当業技術分野においてよく知られたことであるので、ここでは言及されない。)

【0019】

【作用】図1に示されるように、ホウ酸亜鉛は水ガラス、すなわちアルカリ金属珪酸塩の硬化剤として作用する。この作用は、次のように考えられる。

【0020】1) アルカリ金属珪酸塩の水溶液(PH=12)にホウ酸亜鉛の微粉末を添加すると、化学結合していたホウ酸と亜鉛がその粒子表面において溶解する。

【0021】2) 珪酸塩のアルカリ金属と溶解したホウ酸と亜鉛が反応して、新たな化合物を形成し、これによ

10

20

30

40

50

ってアルカリ金属が固定化される。

【0022】3) アルカリ金属を失った珪酸塩はゲル化して、ホウ酸亜鉛の微粉末の表面に析出し、ガラス状の固体となる。

【0023】4) このようにして珪酸ゲルの析出が進行し、拡大した珪酸ゲルは隣接するホウ酸亜鉛の微粉末の表面に析出した珪酸ゲルと一体化し、全体がゲル化する。この場合、ホウ酸亜鉛の量が少ないとその一体化までには至らないが、乾燥によって一体化する。

【0024】そして、この硬化作用はホウ酸亜鉛の比較10 的少ない添加量によって生じるので、硬化の反応速度は、その添加量を変えることによって、幅広い範囲で容易に調整することができる。また、添加量の調整によって、1液型への調整も容易に行うことができる。

【0025】また、珪酸ナトリウムは600℃の雰囲気では急速に劣化し接着力を失うが、ホウ酸亜鉛は600~800℃で急速にガラス化するので、それによって高温による劣化は少なくすることができる。また、ホウ酸20 亜鉛は水ガラスと反応してそれを高融点化するので、耐熱性を高めることができる。

【0026】

【実施例】

<実施例1> 次の配合を混合機で十分混練し、接着剤を調合した。

【0027】

	(重量%)
バインダ	90.6
雲母粉	3.1
カオリン	2.0
セピオライト	1.2
水	3.1

ここで、バインダは、珪酸ソーダJIS3号 59.9重量部と、珪酸リチウム45 30.0重量部と、予め混合した硬化剤分散液10.2重量部との混合物(全100重量部)からなり、この硬化剤分散液は更に、1.2重量部のホウ酸亜鉛(水沢化学(株)製のアルカネックスFRC-500)及び9.0重量部の水とからなる(ホウ酸20 亜鉛は、水ガラス100重量部に対して1.4重量部、アルカリ金属珪酸塩100重量部に対して約3.6重量部の割合である。)

【0028】この接着剤は完全な1液型であり、これを密封した容器に入れてその性状変化を観察したが、すくなくとも4週間の間には何等の変化も見られなかった。

【0029】そして、本実施例の接着剤の性能を調べるために、次の試験を行った。25×35×5mmの鋼板を2枚用意し、これらを予め清浄にした後、一方の鋼板の一端から25mmの範囲にその接着剤を約60mg/cm²の量で塗布し、これに他方の鋼板を圧着し、接合した。そして、この接合した鋼板を100℃で60分加熱乾燥した後、JISK-6852に準じて圧縮剪断接着強度を

測定した。

【0030】その接着強度は24kg/cm²であった。これに対して、硬化剤としてのホウ酸亜鉛を添加しない以外はその接着剤と全く同じに形成した比較接着剤について、同様に圧縮剪断接着強度を測定したところ、その値は18kg/cm²であった。

【0031】また、本実施例の接着剤によって接着した上記の鋼板を、60℃の温水中に5時間浸漬した後、同様に圧縮剪断接着強度を測定した。接着強度は18kg/cm²に低下し、接着強度保持率は75%であった。しかし、これは、比較接着剤の同じ試験による接着強度保持率45%に比べて、十分に満足される耐水性を示すものであった。

【0032】更に、本実施例の接着剤は、800℃の高温にも十分な耐性を有することが確認された。

【0033】<実施例2> 次の配合を十分混合し、一般装飾用塗料を調合した。

【0034】

	(重量%)
バインダ	53.4
ベンガラ	7.8
ジルコン	8.4
雲母粉	2.0
セピオライト	1.1
水	27.3

ここで、バインダは、珪酸ソーダJIS3号 58.7重量部と、珪酸リチウム45 29.2重量部と、予め混合した硬化剤分散液12.1重量部との混合物(全100重量部)からなり、この硬化剤分散液は更に、2.8重量部のホウ酸亜鉛(水沢化学(株)製のアルカネックスFRC-500)及び9.3重量部の水とからなる(ホウ酸20 亜鉛は、水ガラス100重量部に対して3.2重量部、アルカリ金属珪酸塩100重量部に対して約8.3重量部の割合である。)

【0035】この塗料は1液型ではあるが、長時間放置するとゲル化の様相を示すものであった。

【0036】そして、この実施例の塗料を、予め清浄にした鋼板に2回塗布し、室外に1週間放置して自然乾燥した。セラミック様の艶のある外観を有する赤色の塗膜40 が得られ、その厚みは約30μmであった、この塗膜は、平滑性に優れたものであり、また、その硬度は9H以上であった。

【0037】また、この塗膜の密着性を調べるために、ゴバン目試験を行った。その結果は、100/100であり、良好な密着性を示した。更に、この実施例の塗料を塗装した鋼板を、60℃の温水中に5時間浸漬し、その塗膜状態を観察した。外見上の変化は何等見られなかった。

【0038】<実施例3> 次の配合により、耐火成形体を製造した。

【0039】

	(重量%)
シラスパルーン	40.2
珪酸ソーダ3号	38.7
ホウ酸亜鉛	5.8
水	15.3

具体的には、シラスパルーンと水ガラスとを混合機内で混合しつつ、これに予め水に分散させたホウ酸亜鉛を少しずつ加え、均一に混合した。なお、ホウ酸亜鉛としては、水沢化学(株)製のアルカネックスFRC-500を使用した(ホウ酸亜鉛は、水ガラス100重量部に対して15重量部、アルカリ金属珪酸塩100部に対して約39重量部の割合である。)

【0040】得られた混合物を成形皿内に充填し、2kg/cm²程度の圧力で押圧して厚さ15mmの板状体を成形した。この成形体を成形皿から取出し、室内に放置した。なおこれらの操作は、水ガラスのゲル化が進行しているため、素早く行った。この成形体は、水ガラスにホウ酸亜鉛を添加してから、約30分でゲル化が完了した。そしてこの成形体は、十分な保形性を有するものであった。次いでこの成形体を乾燥炉に入れ、80℃1時間の加熱乾燥を行った。乾燥した成形体は、厚さが12mmに収縮し、強靱な板状体であった。

【0041】この成形体は約80kg/cm²の圧縮強度を*

*有する強固なものであるにもかかわらず、みかけ比重は約0.35であった。また、熱伝導率も小さく、0.08~0.10kcal/mhr℃であった。

【0042】また、この成形体は、1000℃での耐熱性を示し、更に、5時間の沸騰水試験によっても異状は認められず、良好な耐水性も示した。

【0043】

【発明の効果】以上のように、本発明の水ガラス組成物は、アルカリ金属珪酸塩を主成分とし、その硬化剤としてホウ酸亜鉛を用いるものである。したがって、ホウ酸亜鉛は比較的硬化作用が高いので、その添加量を調整するだけで、水ガラスの硬化の反応速度を広い範囲で容易に調整することができる。また、ホウ酸亜鉛の添加量を調整することによって、可使時間を気にする必要のない1液型への調整も容易に行うことができる。更に、ホウ酸亜鉛は難燃剤として一般に用いられ、容易に、また比較的安価に入手可能なものであるから、本発明の水ガラス組成物は、容易に、また安価に調合することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1はホウ酸亜鉛の添加量と水ガラスの硬化反応速度との関係を示すグラフである。

【図1】

